

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

MONIKA SUŠANJ

PRIRODNO PORIJEKLO POVIŠENOG SADRŽAJA SULFATA U
VODAMA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

**PRIRODNO PORIJEKLO POVIŠENOG SADRŽAJA SULFATA U
VODAMA**

KANDIDAT:

MONIKA SUŠANJ



MENTOR:

Prof.dr.sc. SANJA KAPELJ

VARAŽDIN, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: MONIKA SUŠANJ

Matični broj: 2651 - 2016./2017.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

PRIRODNO PORIJEKLO POVIŠENOG SADRŽAJA SULFATA U VODAMA

Rad treba sadržati: 1. Uvod

2. Prirodni izvori sulfata

3. Određivanje porijekla i koncentracije sulfata u vodama

4. Primjeri u svijetu i u Hrvatskoj

5. Zaključak

6. Popis literature

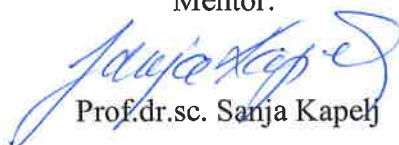
7. Popis slika i tablica

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 18.03.2019.

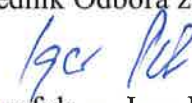
Rok predaje: 05.07.2019.

Mentor:


Prof. dr. sc. Sanja Kapeh

Predsjednik Odbora za nastavu:




Izv. prof. dr. sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

PRIRODNO PORIJEKLO POVIŠENOG SADRŽAJA SULFATA U VODAMA

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **prof. dr. sc. Sanja Kapelj**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

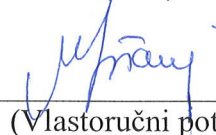
U Varaždinu 02.07.2019.

MONIKA SUŠANJ

(Ime i prezime)

95079551019

(OIB)



(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK RADA

Ime i prezime: MONIKA SUŠANJ

Naslov rada: PRIRODNO PORIJEKLO POVIŠENOG SADRŽAJA SULFATA U VODAMA

U ovom radu dana je prikazana rasprava o porijeklu sulfata, odnosno o njihovim organskim i anorganskim izvorima u vodama te o njihovom potencijalnom djelovanju na okoliš. Prisustvo sulfata u prirodi je iznimno rašireno, posebno na krškim područjima zbog pojavljivanja minerala gipsa i anhidrita koji se često javljaju uz vapnence i dolomite koji stoga predstavljaju anorganski izvor sulfata. Izvori sulfata mogu također biti tresetišta u kontinentalnim i priobalnim područjima, ugljenokopi, rudničke vode iz ležišta sulfidnih minerala te kisele kiše nastale vulkanskom aktivnošću. U radu su spomenute i određene analitičke tehnike i metode te statističke metode na temelju kojih možemo odrediti porijeklo sulfata u vodama. Također, opisana su i negativna djelovanja sulfata na vode i okoliš poput na primjer rudničkih voda i kiselih kiša u čijem sastavu se nalazi jedan od najštetnijih plinova, sumporov dioksid čijim otapanjem u vodi nastaje sumporna kiselina.

Ključne riječi: porijeklo sulfata, vode, zakiseljavanje, okoliš

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. PRIRODNI IZVORI SULFATA.....	3
2.1. ANORGANSKO PORIJEKLO SULFATA.....	4
2.1.1. GIPS.....	4
2.1.2. ANHIDRIT.....	7
2.1.3. VAPNENAC.....	9
2.1.4. DOLOMIT.....	11
2.2. ORGANSKO PORIJEKLO.....	13
2.2.1. HS ⁻ tresetišta, ležišta lignita i ugljena.....	13
3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE I PORIJEKLA SULFATA U VODAMA.....	17
3.1. ANALITIČKE TEHNIKE I METODE.....	17
3.1.1. IZRAVNO SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE SULFATA U PRIRODNIM VODAMA POMOĆU KOMPLEKSA ŽELJEZOVOG SULFATA.....	17
3.1.2. GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE SULFATA U VODAMA.....	19
3.2. STATISTIČKE METODE.....	21
4. PRIMJERI U SVIJETU I U HRVATSKOJ.....	24
4.1. KISELE KIŠE.....	24
4.2. Krški vodonosnici – primjer zapadne Hercegovine (BiH).....	26
4.3. Rudničke vode.....	28
5. ZAKLJUČAK.....	33
6. POPIS LITERATURE.....	35
7. POPIS SLIKA.....	38
8. POPIS TABLICA.....	38

1. UVOD

Sulfati su soli sumporne kiseline te su često zastupljeni u Zemljinoj kori. Nastaju pri relativno niskim temperaturama u oksidacijskoj sredini, gdje nastaje kompleksni anion SO_4^{2-} , tj. ion u kojem su četiri atoma kisika simetrično raspodijeljena na rubovima tetraedra s atomom sumpora u sredini. Sulfati koji u svom sastavu sadrže veću količinu vode imaju manju gustoću i tvrdoću. Većina sulfata su mekani, tj. imaju malu tvrdoću i svijetle su boje [1].

U okolišu, sulfati mogu nastati kao rezultat terestričkih i atmosferskih procesa. Sumpor je glavni prirodni čimbenik koji doprinosi nastanku sulfata u okolišu. Sulfati nastaju otapanjem evaporitnih naslaga, otapanjem sulfidnih minerala koji u dodiru s vodom i atmosferskom vlagom oksidiraju, kao i tijekom erupcija vulkana – emanacijom SO_2 u atmosferu gdje se stvara sumporna kiselina u kontaktu s atmosferskom vlagom. Tijekom spomenutih procesa, mikroorganizmi i biljke metaboličkim procesima koriste sulfatne ione, a kasnije životinje konzumiraju biljke, čime se sumpor kreće kroz hranidbeni lanac [2]. Prirodno pojavljivanje sulfata u vodama može biti i rezultat procjeđivanja vode kroz tlo ili stijenu pri čemu otapa gips i druge sulfatne minerale, zatim razgradnje organske materije ili posljedica taloženja sulfatnih soli iz atmosfere. Pozitivni utjecaj sulfata je sumpor koji je bitan nutrijent u biljci. Dobar primjer je pojava gdje smanjene koncentracije sumpora uzrokuju nemogućnost rasta algi. Međutim, sumporne soli vrlo često predstavljaju glavne zagađivače u prirodnim vodama [3].

Otapanje sulfatnih minerala, najčešće gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) značajno doprinosi mineralnom sastavu mnogih pitkih voda. Prosječni dnevni unos sulfata u ljudski organizam iz pitke vode, zraka i hrane je otprilike 500 mg, a najveća količina sulfata prisutna je u hrani. Na temelju različitih istraživanja, dokazano je da u pitkim vodama nema štetnog utjecaja sulfata za zdravlje ljudi, ako koncentracija sulfata ne prelazi vrijednost od 500 mg/l. Proizvodi od sulfata i sumporne

kiseline koriste se u proizvodnji različitih kemikalija, gnojiva, stakla, boja, papira, tekstila, sapuna i dr. Također se koriste u industriji drvne celuloze, rudarstvu metala te obradi kože [4].

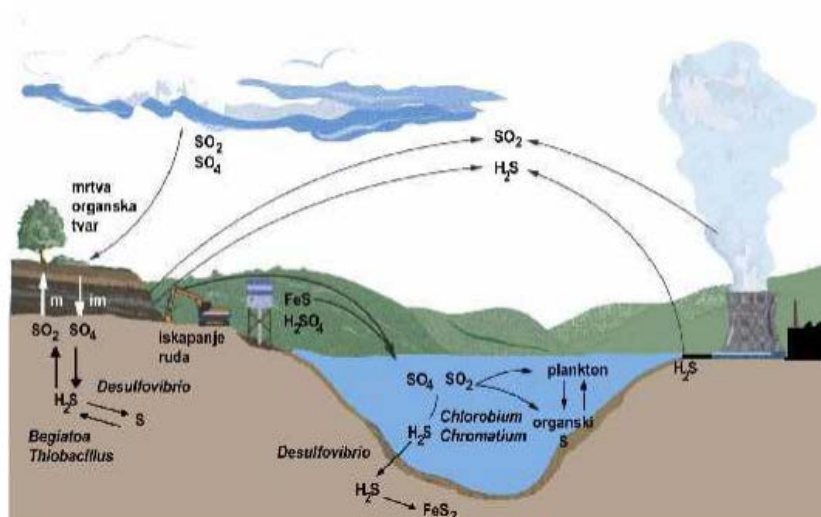
2. PRIRODNI IZVORI SULFATA

Sumpor je biogeni element neophodan za odvijanje životnih procesa, a u isto vrijeme može u povećanim koncentracijama imati negativne učinke na vegetaciju i okoliš općenito [5]. U okolišu postoje tri glavna prirodna izvora sumpora. Najveći dio sumpora potječe iz mora i oceana, dok mali dio dolazi u atmosferu kao posljedica prirodnih procesa razgradnje organske materije u prirodi i vulkanske aktivnosti [6].

U organskom obliku, sumpor je prisutan u vitaminima biotina i tiamina. Važan je dio mnogih enzima i antioksidansa u molekulama kao što su glutation i thioredoxin. Organski vezan sumpor sastavni je dio svih proteina, kao dio aminokiselina cisteina i metionina [5].

Sumporne bakterije žive na dnu muljevitih bara, močvara, tresetišta i u sumpornim geotermalnim vodama, općenito na mjestima gdje se razgrađuju velike količine sumporovodika. Sumporne bakterije mogu oksidirati spojeve koji sadrže sumpor. One provode sulfatifikaciju, odnosno proces oksidacije elementarnog sumpora, zatim sumporovodika H_2S , hidrosulfid iona HS^- i sulfid iona S^{2-} u sulfate koji su pristupačni biljkama [5]. Teško je točno izračunati koliko sumpora iz prirodnih izvora je prisutno u prirodi, jer su glavni izvori prirodnog sumpora vrlo rašireni u oceanskim, morskim i kopnenim okolišima. Procjenjuje se kako se vrijednosti kreću između 78 i 284 milijuna tona godišnje [6].

Prirodni izvori sumpornih spojeva su vulkani i močvare (tresetišta), koji znatno pridonose njihovoj visokoj koncentraciji u vodama. Djelovanjem bakterija nastaju polutanti poput dimetil sulfida i sumporovodika. Gotovo sav sumpor u oborinama se nalazi u obliku sulfata, a samo malen dio sumpora koji je otopljen u vodi je u obliku sumpornog dioksida - SO_2 [7]. Kruženje sumpora u prirodi iz prirodnih i antropogenih izvora prikazano je na slici 1 [5].



Slika 1. Kruženje sumpora u prirodi [5]

2.1. ANORGANSKO PORIJEKLO SULFATA

2.1.1. GIPS

Mineral gips (*slika 2.*) spada u skupinu sulfata, odnosno soli sumporne kiseline koje su vrlo često zastupljene u Zemljinoj kori. Kalcij-sulfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je kemijski naziv gipsa. Gustoća mu je oko $2,4 \text{ g/cm}^3$ te je vrlo male tvrdoće i čvrstoće [8].

Mineral gips kristalizira u monoklinskom sustavu. Kristali imaju, igličast, pločast, lećast i stupičast habitus. Marijinim ili Gospinim staklom nazivaju se veliki pločasti prozirni kristali ili kalotine. Česti su sraslaci po zakonu tzv. lastina repa. Vrlo često tvori različite kristalaste agregate. Alabaster je potpuno bijeli zrnasti agregat. Pustinjska ruža je lećasti agregat u obliku ruže koji sadrži uklopke zrnaca pijeska dok je salenit gusti vlaknasti agregat gipsa svilenkasta sjaja. Gips ima heterodezmičnu otočnu rešetku [1].



Slika 2. Gips (Izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/Gips#/media/Datoteka:Gypsum_kapnik.jpg)

Gips često sadrži glinovite primjese, a često je onečišćen i organskom tvari. Postupno gubi kristalnu vodu pri zagrijavanju. Gips prelazi u poluhidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) pri temperaturi 120 – 140 °C te kada mu se doda voda nastaje kaša u kojoj počinje proces rekristalizacije pa ona brzo očvrstne uz tvorbu sitnih iglica gipsa [1].

Tvrdoća gipsa iznosi oko 2 što znači da je gips drugi najmekši mineral na Mohsovoj ljestvici. Listići gipsa su tanki, savitljivi, ali ne i elastični. Kristali gipsa zbog primjesa mogu biti obojeni, i to najčešće bijeli, žućkasti, sivi, smečkasti i plavkasti te su porozni ili djelomično prozirni i bezbojni. Gips ima staklast i sedefast sjaj te bijel ogreb. Posjeduje svojstvo fosforescencije. Alabaster se razlikuje od njemu sličnog mramora po toplijem opipu jer je gips slab vodič topline. Gips nastaje na različite načine, a najčešće u oksidacijskoj sredini i uvjetima niske temperature. Jedan od načina postanka gipsa je hidratogeni postanak, sedimentacijom iz prezasićenih otopina u slanim morima i jezerima. U pustinjskim područjima ispunjava različite pukotine te nastaje evaporacijom u obliku veziva ili gomolja. Vrlo rijetko nastaje pneumatolitno i hidrotermalno te sublimacijom iz vulkanskih para. Gips je mineral zone oksidacijskog trošenja. Izmjenom anhidrita na površini Zemlje nastaju glavne količine gipsa u

naslagama debljine i do 100 m [1]. Suhim postupkom dobiva se kao otpadna mješavina letećeg pepela nastalog izgaranjem ugljena i produkata odsumporavanja, tj. kalcijevog sulfita (CaSO_3), kalcijevog hidroksida [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], kalcijevog sulfata – anhidrita (CaSO_4) i gipsa ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Iako se u ovom postupku kao nusprodukt javlja gips, ostale komponente čine ga nedovoljno čistim za dalju upotrebu [8].

Uz ležišta anhidrita redovito se pojavljuju ležišta gipsa, budući da nastaju u sličnim uvjetima. Razlikuju se tri tipa ležišta prema postanku od kojih su najčešća infiltracijska i sedimentna, dok se metasomatska rijetko pojavljuju [8].

Porastom koncentracije kalcijevog sulfata otopljenog u jezerima i morima, evaporacijom vode nastaju sedimentna ležišta, pri čemu dolazi do taloženja i izlučivanja gipsa i anhidrita. Djelovanjem pornih voda kod već prisutnih naslaga anhidrita hidratacijom nastaju infiltracijska ležišta gipsa na dubinama do približno 1000 m. Infiltracijska i sedimentna ležišta permske su starosti, a nastaju u velikim sedimentnim bazenima zbog čega su ležišta gipsa najčešće vrlo prostrana i masivna, debljine i do više desetaka metara. Metasomatska ležišta nastaju djelovanjem voda obogaćenih sumpornom kiselinom na vapnenca gdje od pirita i pirhotina oksidiranih pod utjecajem površinskih i podzemnih voda nastaje sumporna kiselina [8].

Osim prirodnih nalazišta gipsa, kao nusprodukt nekih tehnoloških procesa danas se proizvode značajne količine sintetičkog gipsa. Najveće količine sintetičkog gipsa nastaje odsumporavanjem dimnih plinova termoelektrana pogonjenih ugljenom. Postoji suhi postupak upotrebom vapna ili hidratiziranog vapna kao apsorbenta te mokri postupak upotrebom vapnenca, vapna ili hidratiziranog vapna kao apsorbenta za sumporne plinove (SO_x) [8].

Gips se nalazi u gotovo svim dijelovima svijeta te je vrlo često zastupljen. U Hrvatskoj ga ima u većoj količini kod Ruda blizu Samobora. Nalazi se kod Sinja,

Knina, u dolini Zrmanje i Komiže na Visu. Velika svjetska nalazišta su u Francuskoj (kod Pariza), Austriji (Salzburg), Italiji (Sicilija), Njemačkoj itd. U Meksiku (Chihuahua) nađeni su kristali duži od jednog metra, a u Makedoniji (Debar) pronađeni su lijepi kristali i sraslaci po zakonu lastina repa. Najveća primjena gipsa je tzv. štukaturni gips u obliku kalcij-sulfat poluhidrata ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). U ovom obliku gips (poluhidrat) vrlo brzo očvrsne jer ima svojstvo da lako prima molekule vode u kristalnu rešetku, tj. prijeđe u dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ovo svojstvo omogućuje njegovu primjenu kao vezivo u građevinarstvu (električarski gips itd.), za izradu kalupa, za proizvodnju gipsanih ploča i elemenata itd. Od prozirnih i čistih varijeteta proizvodi se optička oprema (kompenzatori), a katkad i nakit [1]. Gips je aditiv u proizvodnji cementa koji služi kao regulator brzine vezanja cementa [8].

2.1.2. ANHIDRIT

Anhidrit (*slika 3.*) je često masivna stijena sitnije granulacije bijele do svijetlo-smeđe boje. Po izgledu je sličan dolomitu te može sličiti gipsu, no razlikuju se po gustoći. Ukoliko postoji doticaj s vodom, anhidrit je stabilna forma kalcijevog sulfata (CaSO_4) pri temperaturama većim od 43°C dok je stabilan pri svakoj temperaturi ukoliko nema doticaj s vodom. Ukoliko je anhidrit drobljen, mrvljen, lakše će postići reakciju s vodom nego kompaktni anhidrit. Anhidrit prelazi u gips prilikom hidratacije. Prilikom hidratacije anhidrita doći će do povećanja volumena, a time i do pucanja stijene zbog velike razlike u gustoći. Postanak anhidrita nije do kraja razjašnjen. Na određenim mjestima pronađene su formacije formirane na dubini zagrijavanjem i dehidratacijom originalnih taloga gipsa dok su na drugim mjestima pronađene formacije koje su se istaložile kao anhidrit. Anhidrit bez obzira na postanak teži transformaciji u gips na mjestima bliže površini. Uz rast volumena od oko 35 % anhidrit hidratizira u gips [9].

Anhidrit kristalizira u rompskom sustavu. Vrlo su rijetki kristali stupićastog ili pločastog habitusa. Imaju i pseudoheksaedarski habitus zbog male razlike u

duljinama kristalografskih osi. Anhidrit često tvori kuglaste, zrnaste, a katkada vlaknaste i štapićaste agregate. Ima heterodezmičnu otočnu rešetku. Anhidrit često sadrži primjese organskih tvari i element stroncij (Sr). Kala se dobro do vrlo dobro plohama svih triju pinakoida, a tvrdoća po Mohsu mu iznosi oko 3 – 3,5.



Slika 3. Anhidrit (izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/Anhidrit#/media/Datoteka:Anhydrite_HMNH1.jpg)

Anhidrit je hidatogenog postanka te tipičan sedimentni evaporitni mineral. Nastaje taloženjem i evaporacijom iznad 42 °C (niže od te temperature nastaje gips). Zbog povišene temperature i tlaka može nastati i metamorfno - dehidracijom gipsa [1].

Anhidrit je često zastupljen. U Hrvatskoj ga ima kod Sinja, Zadra i Ruda (blizu Samobora). Anhidrita ima u Francuskoj, Austriji, Velikoj Britaniji, Njemačkoj (Stassfurt), SAD-u (Texas, Louisiana,), Čileu, Indiji itd. U Švicarskoj (Bex) nađeni su crveni kristali. Anhidrit se upotrebljava kao vezivo i ukrasni kamen u građevinarstvu, za proizvodnju sumporne kiseline, te za izradu umjetničkih predmeta. Osim toga, posebne geološke strukture (dijapirske bore) mogu biti pokazatelji naftnih ležišta u anhidritnim stijenkama [1].

2.1.3. VAPNENAC

Vapnenac (*slika 4.*) je sedimentna stijena koja sadrži pretežito kalcijev karbonat (CaCO_3), obično u obliku aragonita ili kalcita. Ponekad sadrži i znatne količine magnezijevog karbonata (MgCO_3), a vrlo često kao primjese u manjoj ili većoj mjeri sadrži sulfat kalcija i magnezija. Vapnenac je biogena sedimentna stijena koja obično nastaje nakupljanjem ljušturica i skeleta morskih organizama, školjkaša, koralja, foraminifera, algi itd. Vapnenac dolazi u različitim nijansama svijetlih boja, ali ako ima anorganskih ili organskih primjesa može biti slabije ili jače obojen sivo, ružičasto, smeđe i slično. Čisti vapnenac koji sadrži iznimno malo primjesa je skoro bijele boje (npr. brački kamen). Vapnenci su uglavnom kristalni, s različitom strukturom i teksturom te često sadrže fosilne ostatke organizama. Dovoljno je mekan da se može izgubiti nožem te varira u tvrdoći između 2 i 4 na Mohsovoj ljestvici [1].



Slika 4. Vapnenac (Izvor: https://gradinakamen.files.wordpress.com/2014/10/img_6606.jpg)

Vapnenac koji se sastoji pretežito od minerala kalcita ili aragonita (CaCO_3) s ukupnim sadržajem oksida ($\text{CaO} + \text{MgO}$) od preko 95 % naziva se visoko

kalcijev vapnenac. Ako vapenac sadrži 99 % kalcijeva karbonata onda se naziva bijela kreda. Osim CaCO_3 , dolomitni i magnezijски vapnenci, sadrže relativno velik udio MgCO_3 . Karbonatne stijene koje sadrže 20 % do 44 % MgCO_3 , nazivaju se "dolomiti" ili dolomitni vapnenac, a magnezijски vapnenac sadrži između 5 – 20 % MgCO_3 . Oba se razlikuju u gustoći, tvrdoći, čistoći i boji. Mramor je metamorfozni vapnenac. Može biti dolomitnog sastava ili visoko kalcijски i vrlo je kristaličan, gust i tvrd te varira u čistoći. Kemijski istaloženi vapnenac visoke čistoće je oolitni vapnenac. Travertin je karbonatni sediment nastao kemijskim taloženjem iz prezasićenih geotermalnih voda. Sedra je karbonatni sediment koji je nastao taloženjem iz voda pod atmosferskim temperaturnim utjecajem, prezasićenih kalcitom, a može biti dosta porozna i meka. Glinoviti vapnenci, imaju visok udio glinovite komponente te stoga i silikatne kiseline (15-20 % H_4SiO_4) i mogu biti ili visoko kalcijски ili magnezijски [9].

Većina vapnenaca nastaje u mirnim, plitkim, toplim morskim vodama. Takva vrsta okoliša je mjesto gdje su organizmi sposobni za formiranje aragonitnih ili kalcijevo karbonatnih ljuštura i skeleta gdje mogu izvući potrebne sastojke iz oceanske vode. Nakon ugibanja tih životinja, njihove ljuske i ostaci skeleta akumuliraju se kao sediment koji se može vremenom litificirati u vapnenac. Masi sedimenta također mogu doprinijeti i njihovi otpadni proizvodi. Vapnenci formirani od ove vrste sedimenata su biogene sedimentne stijene. Prisutnost fosila u stijeni otkriva njihovo biološko porijeklo. Neki vapnenci mogu nastati izravnim taloženjem kalcijevog karbonata iz slatke vode ili morske vode. Takvi vapnenci formirani na ovaj način su kemijske sedimentne stijene. Manje su zastupljeniji od bioloških vapnenaca [10]. Klastični vapnenci nastaju transportom i akumulacijom fragmenata ili fosilnih ostataka već postojećih vapnenaca [9]. Također, vapnenac može nastati isparavanjem vode kao evaporitni sediment, pri čemu dolazi do prezasićenosti vodene otopine kalcitom i taloženja kalcitnog sedimenta u aridnim područjima. Stalagmiti, stalaktiti i drugi spiljski oblici (često nazvani engl. "speleothems") primjeri su karbonatnih tvorbi nastalih u speleološkim objektima, a mogu biti kalcitnog ili aragonitnog sastava [10].

Glavni izvor sirovina za industrijska gnojiva su vapnenci koji su obogaćeni fosfatom. Pri zagrijavanju na temperaturi od 900 do 1000 °C, iz vapnenaca će se odvojiti kalcijev karbonat i ugljični dioksid i vapno, a vapno ima značajnu primjenu u proizvodnji stakla i poljoprivredi (kalcifikacija). Određene vrste vapnenca služe i kao građevni kamen; široko se primjenjuju za vanjske i unutarnje obloge, podove i spomenike [11].

2.1.4. DOLOMIT

Naziv „dolomit“ podrazumijeva i stijenu i mineral koja je dominantno izgrađena od istoimenog minerala (*slika 5*). Mineral dolomit (formula $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) je bezvodni karbonat bez dodatnih aniona. Gustoća mu iznosi oko 2,85 g/cm³, a tvrdoća na Mohsovoj ljestvici je između 3,5 – 4 [12]. Otapa se u vrućoj klorovodičnoj kiselini uz pjenušanje i jak šum zbog otpuštanja CO₂. Na taj način se razlikuje od vapnenaca koji se otapaju u hladnoj klorovodičnoj kiselini (HCl) [1].

Smatra se da dolomit kristalizira u trigonskom sustavu. Romboedarskog je habitusa. Uglavnom tvori sedimentne stijene, dolomite koji su zrnasti i kristalasti agregati istoimenog minerala. Kod dolomita prisutni su sraslaci koji su ujedno česti i različiti. Ima heterodezmičnu koordinacijsku i otočnu rešetku [1].



Slika 5. Dolomit (Izvor: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Dolomit#/media/Datoteka:Dolomite-Magn%C3%A9site-Navarre.jpg>)

Dolomit nije izomorfna smjesa karbonata Ca i Mg, već je dvosol s omjerom $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3 = 1 : 1$. Može sadržavati izomorfne primjese Mn i Fe, a u manjoj količini Zn, Pb, Co. Dolomit ima školjkast lom te se vrlo dobro kala plohom romboedra. Može biti bezbojan, proziran ili djelomično proziran, crn ili žućkast. Sjaj mu je sedefast ili staklast, a ogreb bijel. Kada se dolomit koji sadrži organsku materiju udari čekićem, osjeća se neugodan miris po sumporovodiku [1].

Dolomit je mineral koji može biti sedimentnog, magmatskog i metamorfnog postanka. Nastaje hidrotermalno pri niskom temperaturama u žilama i šupljinama stijena. Dolomit nastao iz morskog mulja koji sadrži Ca i Mg (hidratogeni dolomiti) ili iz naslaga organskog podrijetla (organogeni dolomiti) sedimentnog je postanka. Nastaje metasomatozom iz vapnenca pod utjecajem vrelih otopina koje sadrže Mg. Također, nastaje i izmjenom stijena koje sadrže minerale magnezija. Prekristalizacijom iz sedimentne stijene pri povišenoj temperaturi, nastaje dolomitni mramor u kojem su zrna dolomita krupnija [1]. Nastaje potiskivanjem aragonita, Mg-kalcita i kalcita, a uopće se ne izlučuje izravno iz morske vode kao primarni mineral. Do takva potiskivanja može doći neposredno nakon taloženja i izlučivanja tih minerala, pa nastaju ranodijagenetski dolomiti. Kasnodijagenetski dolomiti nastaju ako se potiskivanje zbiva u već očvrnutim stijenama, vapnencima. Dolomit lakše nastaje dolomitizacijom, tj. potiskivanjem kalcita ili aragonita, nego izravnim izlučivanjem iz morske vode zbog toga što morska voda ima visoki ionski potencijal, zbog stalnog izlučivanja Ca-karbonata, jake hidratacije Mg^{2+} iona i niske aktivnosti CO_3^{2-} iona. Posljedica je toga što se teško mogu stvarati minerali koji bi bili sastavljeni od dviju ili više vrsta neekvivalentnih kationa sličnih ionskih radijusa i velike mogućnosti izomorfni zamjena mjesta u kristalnoj rešetki, kako je slučaj s Ca^{2+} i Mg^{2+} ionima. Također, glavna smetnja izlučivanju minerala dolomita iz morske vode je kompleksna uređenost njegove kristalne rešetke u odnosu na kristalnu rešetku aragonita, kalcita i visokomagnezijskog kalcita, koji se zbog svoje jednostavnije kristalne rešetke lakše izlučuju iz morske vode i imaju prednost pred izlučivanjem dolomita [13].

Dolomit je vrlo često zastupljen i ima mnogo nalazišta mineralnih sirovina. U Hrvatskoj zajedno s kalcitom izgrađuje krša područja, a ima ga i kod Ruda blizu Samobora, Hrvatskom zagorju, slavonskom sredogorju itd.. Najljepši kristali dolomita nađeni su u Italiji (Piemonte), ima ih i u Njemačkoj (Freiberg), Austriji (Triol), Španjolskoj itd. U austrijskom i talijanskom Tirolu poznat je alpski masiv izgrađen od dolomita i nazivaju se Dolomiti. Dolomit se mnogostruko primjenjuje, osobito u građevinarstvu za proizvodnju cigle, sredstava za oblaganje pročelja i kao podloga za prometnice. Upotrebljava se u proizvodnji mineralnih gnojiva, vatrostalnih materijala, kovina (u preradi željeza), kemikalija (soli magnezija) dok se bezbojni kristali koriste za izradu ukrasnih predmeta i nakita [1].

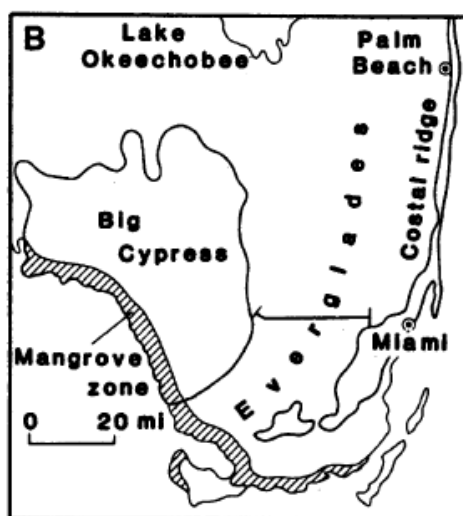
2.2. ORGANSKO PORIJEKLO

2.2.1. HS⁻ tresetišta, ležišta lignita i ugljena

Tresetišta u različitim kopnenim okolišima (bare, močvare, delte rijeka, estuariji rijeka, lagune itd.), ležišta lignita i ugljena poznati su izvori oblika sumpora u okolišu uključujući i sulfate. Zanimljivost kemije sumpora i porijeklo sulfata objasniti ćemo na primjeru najpoznatijeg nacionalnog parka toga tipa na svijetu [14].

Everglades je nacionalni park u saveznoj državi Floridi (SAD) te je jedno od područja gdje možemo proučavati treset regionalnog rasprostiranja u formativnom stanju, odnosno pratiti proces njegovog nastanka na mjestu akumulacije. Područje se sastoji od izrazito niskih polja trave pokrivene močvarama i plitkim jezerima protežući se 160 km od južne obale Floride (*slika 6*). Konstrukcija Evergladesovog bazena na istoku omeđena je atlantskim obalnim grebenom, pleistocenskom barijerom oolitskog vapnenca, a na zapadu

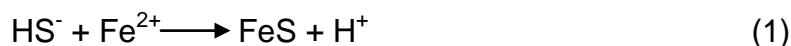
nacionalnim rezervatom Big Cypress, odnosno područjem blago povišenog starog vapnenca [14].



Slika 6. Prikaz lokacije Evergladesovog bazena [14]

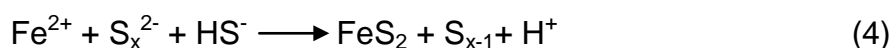
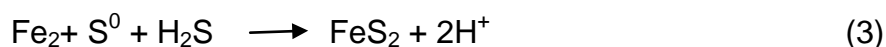
Temeljne analize i oblici u kojima nalazimo sumpor određene su na osam uzoraka treseta riječnog sliva izvađenog sa 25 km područja duž staze Tamiani. Analizirani uzorci uzimali su se naizmjenično svakih 5 cm, počevši od vrha sedimenta u močvari. Na vrhu svakog uzorka pojačan je sulfatni vodenasti sumpor i desorbirani sumpor bez tragova gipsa. U gornjoj polovici svih uzoraka piritni sumpor je minimalno zastupljen (5 % od ukupnog) dok u podnožju udio piritnog sumpora izrazito raste. Znakovito je da je porast pirita (FeS_2) uvijek praćen opadanjem magnitude (reda veličine sadržaja) sumpora organskog porijekla, ali ne komplementarnim opadanjem sadržaja sulfata. Raspodjela sumpora i njegovih spojeva u suvremenim tresetnim bazenima, odnosi se izravno na podrijetlo pirita u sedimentima, odnosno tlima bogatim organskim tvarima te ima poseban značaj za sadržaj sumpora u ležištima ugljenu koji su od ekonomske važnosti. Sumpor u tresetu i ugljenu nalazimo u tri dominantna oblika: kao sulfatni mineral, kao sulfidni minerali i kao dio organske tvari. Kako je sumpor nastao već u početnim fazama nastanka ugljena kao rezultat raspada organske materije (HS^- skupine kod aminokiselina), utvrdili smo njegove kemijske oblike u nekoliko regionalnih područja kontinuiranog nalazišta treseta kao šta je slatkovodni bazen Evergladesa [14].

Organski sumpor dominira u slatkovodnim obalnim područjima treseta gdje ima i mnogih lignita. Ondje je najzastupljeniji sulfat ion, a pirita je jako malo. Stoga, zaključujemo da pretvaranje treseta u ugljen utječe na povećanje pirita na račun organskog sumpora i sulfata. Ukupni sadržaj sumpora i pirit izraženiji su u tresetima bočatih i morskih područja i u ugljenu dobivenom iz takvih područja. Iako su tragovi željezovog sulfida (FeS) i elementarnog sumpora zabilježeni u nekim ugljenima i tresetu, analiza sumpora uobičajeno je prikazana samo u obliku ukupnog sumpora i pirita, sulfata i organskog sumpora. Općeniti načini za formiranje pirita, baziran je na stvaranju H₂S ili HS⁻ bakterijskom redukcijom sulfata iz vode. Jedan način uključuje početni nastanak makjavita (FeS), koji se sekundarno pretvara u pirit interakcijom s elementarnim sumporom:



Ova bitna pretpostavka potvrđena je eksperimentalno i pokazano je da ona dovodi do nastanka pirita kao što je prikazano kemijskim reakcijama (1) i (2) [14].

U obalnim područjima uočen je drugi način formiranja pirita i zahtjeva prethodnu oksidaciju H₂S na elementarni sumpor ili polisulfid prema kemijskim reakcijama kao što su (3) i (4):



Bakterijsko stvaranje H₂S s naknadno stvorenim željeznim sulfidima, od sulfatnih iona u muljevitoj vodi jasno je utvrđeno u obalnom području jezerskim ili oceanskim bazenima u kojima je sadržaj sulfata i salinitet visok, a produkcija organske materije nije dominantna [14].

Varijacije sveukupnog sumpora u tresetu pripadaju uglavnom varijacijama u količinama organskog sumpora, a manje porastu sadržaja sulfatnog sumpora. Mineral pirit se izravno formira u tresetu Evergladesa kroz redukciju organskog sumpora koji generira HS^- ili organske sulfide da reagiraju sa željezom. Sulfati otopljeni u vodi i reducirani organski sulfati mogu biti neposredni izvori pirita u sumpornim tresetima, a posredna formacija FeS može igrati znatnu ulogu [14]. Prema navedenom primjeru možemo zaključiti da porijeklo sulfata u vodama može biti povezano s oksidacijom sulfidnih minerala (pirita) i organske materije u ležištima treseta, lignita i starijih naslaga ugljena.

3. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE I PORIJEKLA SULFATA U VODAMA

3.1. ANALITIČKE TEHNIKE I METODE

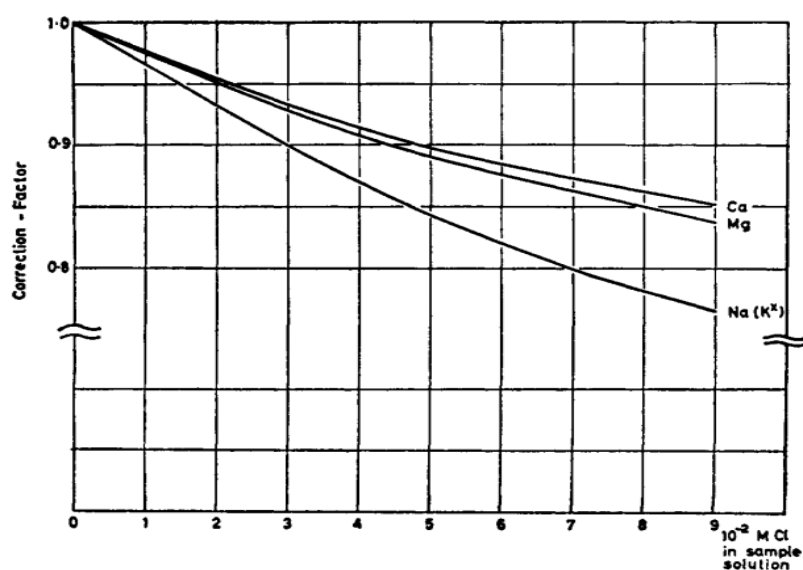
3.1.1 IZRAVNO SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE SULFATA U PRIRODNIM VODAMA POMOĆU KOMPLEKSA ŽELJEZOVOG SULFATA

Spektrofotometrijska metoda omogućuje brzo određivanje sulfata u rasponu od 10 – 500 mg/l upotrebom apsorpcije FeSO_4^+ kompleksa na odabranim valnim duljinama između 325 i 360 nm. Metoda je točna za rješenja sa zanemarivim koncentracijama fluorida, fosfata, željezovog iona i drugih interferirajućih iona. Metoda je korisna zbog svoje jednostavnosti u analitičkim procedurama kada je potrebno odrediti koncentraciju sulfata u velikom broju uzoraka vode sličnih sastava. Propisana metoda namijenjena je za određivanje koncentracije sulfata do 100 mg/l. [15].

Za pripremu reagensa treba otopiti 109 g crvenog živinog oksida (razina reagensa) u 185 ml 60% perklorne kiseline (HClO_4). Potrebno je miješati jedan sat i centrifugiranjem odvojiti od neotopljenog ostatka. Čistu otopinu prelići u volumetrijsku tikvicu od 1000 ml i dodati 47 g reagensa aluminijeva perklorata $[\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ i 46,3 g željezovog perklorata $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ i napuniti do oznake volumena destiliranom vodom. Prisutna otopina sadrži 0,1 M aluminijevog perklorata, 0,1 M željezovog perklorata, 0,5 M živinog perklorata i 1,7 M perklorne kiseline [15].

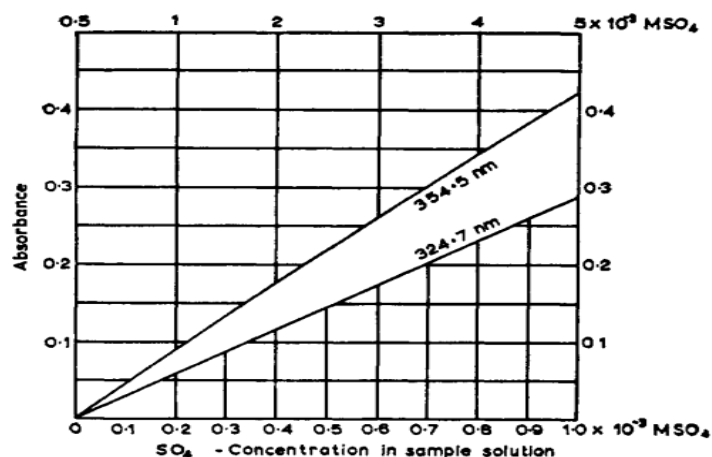
Postupak se temelji na miješanju 10 ml uzorka vode koji sadrži 10 – 500 mg/l sulfata s 1 ml reagensa. Mjera absorbancije je 325 nm. „Pojam“ E dodaje se na očitavanje apsorpcije na temperaturi T: $E = (T_0 - T) \cdot E_T \cdot 0,023$, gdje je T_0 temperatura na kojoj je postavljena kalibracijska krivulja, a E_T je apsorbancija izmjerena na temperaturi T. Zatim je potrebno primijeniti korekcije iz slike 7. za

slanu otopinu klorida K, Ca, Na, Mg, i klorida do 0,09 M prije očitavanja sulfata iz kalibracijske krivulje, koja je postavljena iz standardne otopine koja sadrži samo natrijev sulfat (NaSO_4). Kada se reagens doda u uzorak vode i dođe do pjenušanja, rezultirat će se previsoka očitavanja apsorbancije zbog smanjene kiselosti otopine. Takvi uzorci se moraju zakiseliti (upotrebom 0,3 M HCl) do pH raspona 3 - 4,5 prije dodavanja reagensa [15].



Slika 7. Faktori korekcije za određivanje sulfata u kloridnoj otopini [15]

Na kraju eksperimenta zaključeno je da se apsorbancija otopine značajno mijenjaju s temperaturom. Zbog formiranja živinog sulfata, količina FeSO_4^+ reducira se zbog viška živinih iona ugrađenih u reagens. O koncentraciji klorida u otopini uzorka donekle ovisi stvaranje željezovog sulfata. Ukupno povećanje FeSO_4^+ odgovara povećanoj koncentraciji sulfatnih iona i rezultat je zamjene živinog sulfata niže stabilnosti. U samo maloj mjeri, aluminijev perklorat iscrpljuje otopine sulfatnih iona. Ako nije poželjno mijenjati duljinu puta te ako je koncentracija sulfata visoka (200 – 500 mg/l) treba koristiti valnu duljinu sa smanjenom osjetljivošću. Kalibracijska krivulja za veće koncentracije sulfata samo neznatno odstupa od ravne linije (slika 8.). Prirodne vode koje sadrže visoke koncentracije sulfata su često vrlo kisele [15].



Slika 8. Kalibracijske krivulje [15]

Spektrofotometrija je tehnika koja se temelji na ovisnosti energije zračenja i kemijskog sastava tvari [16]. Instrument koji se koristi u ovoj metodi je spektrofotometar koji radi na principu određivanja intenziteta svjetlosti [17].

3.1.2. GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE SULFATA U VODAMA

Taloženjem sa Ba^{2+} ionima u obliku barijevog (II) sulfata određuje se koncentracija sulfata u uzorcima vode. Gravimetrijom je moguće odrediti sve spojeve koji sadrže sumpor i u kojima se sumpor može prethodno prevesti u topljivi sulfat. Taloženjem s otopinom sulfatnog iona određuje se i barijev ion u obliku BaSO_4 . Ovom metodom određuje se sadržaj sulfat-ionu i u H_2SO_4 i njenim solima. Sadržaj sulfida, sumpora, tiosulfata u raznim mineralima također se može odrediti odgovarajućom oksidacijom nakon prevođenja sumpora u sulfat [18].



Talog se: filtrira, ispire, suši, žari do konstantne mase i mjeri kao masa BaSO_4 . Istaloženi BaSO_4 je sitnozrnasti kristalni talog, koji se teško filtrira. Taloženje

treba vršiti na temperaturi bliskoj temperaturi vrenja otopine uz prisustvo HCl kako bi se utjecalo na stvaranje krupnijih kristala. Vrući BaCl_2 , koji je ujedno i taložni reagens treba dodavati kap po kap u malom višku uz neprestano miješanje otopine. Otopina iz kojeg se taloži sulfat-ion treba biti razrijeđena. Onečišćenja taloga će biti minimalno ako se pridržavaju navedeni kriteriji. Radi povećanja kristala, na kraju taloženja talog se ostavlja da sazrijeva, tj. stari [18].

Proračun:

Ukupna masa SO_4^{2-} iona se izračunava:

$$m_{\text{uk}} = x * F(\text{SO}_4^{2-}) * m(\text{BaSO}_4), \text{ gdje je}$$

$$F(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} = 0,41157$$

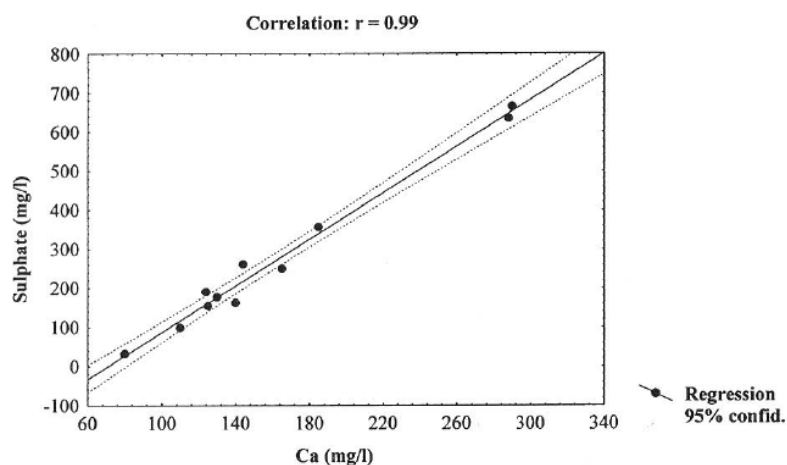
Obujam otopine ispitivane tvari izračunava se:

$$V(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{x * F(\text{SO}_4^{2-}) * m(\text{BaSO}_4)}{\gamma(\text{SO}_4^{2-})} [18]$$

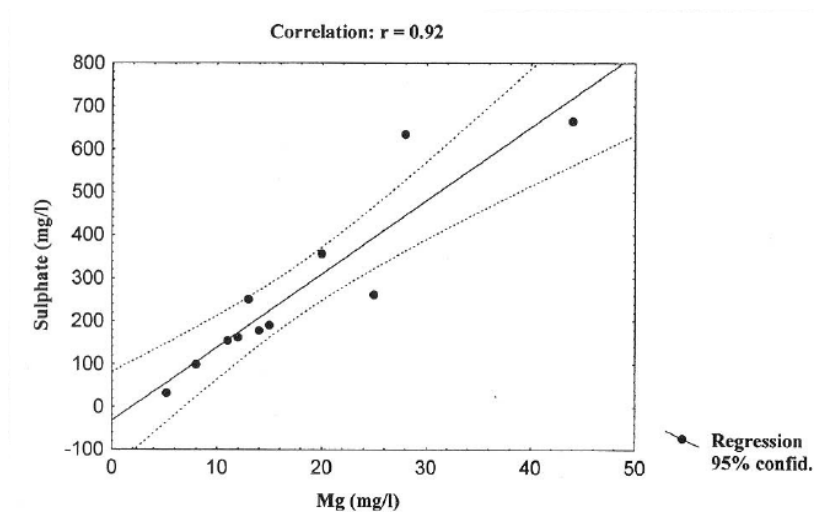
Gravimetrijska analiza jedna je od najstarijih analitičkih tehnika i zbog toga se naziva "klasična metoda". Metoda se temelji na mjerenju težine poznate tvari koja je povezana s utvrđivanjem količine i analitom. Gravimetrijski postupci su obično vrlo točni, ali mnogo kompleksniji od ostalih metoda. Gravimetrija pruža vrlo malo prostora za instrumentalne pogreške te ne zahtijeva skupu opremu [19]. Teškoće ove gravimetrijske metode potječu iz osobina samih taloga: veličine kristala, topljivosti, lake redukcije ugljena prilikom žarenja i sklonosti ka sutaloženju [20].

3.2. STATISTIČKE METODE

Određivanje porijekla sulfata u prirodnim vodama na temelju korelacije dviju varijabli može poslužiti za određivanje porijekla sulfata na primjeru izvora u zapadnoj Hercegovini. Dobra korelacija između koncentracije kalcija i magnezija i sulfata (slika 9.,10.) nam pokazuje da je podrijetlo otopljenih soli povezano sa sedimentima gipsa i anhidrita budući da porast koncentracije kalcija koji potječe iz vapnenaca i gipsa raste gotovo linearno s porastom koncentracije otopljenih sulfata koji potječu iz gipsa i anhidrita [21].



Slika 9. Regresija koncentracije Ca^{2+} s koncentracijom SO_4^{2-} [21]

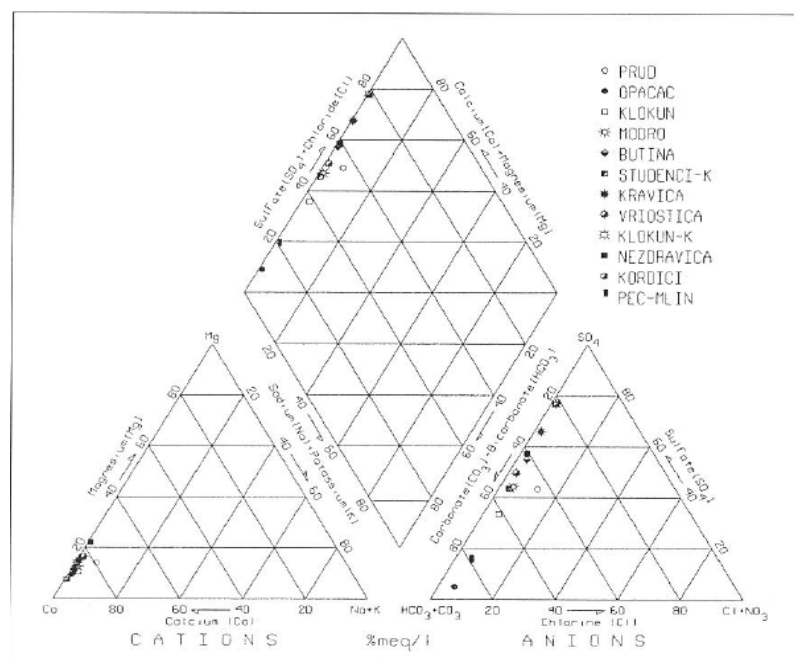


Slika 10. Regresija koncentracije Mg^{2+} s koncentracijom SO_4^{2-} [21]

Izvor rijeke Norinske napaja se podzemnim otjecanjem sa sjeverozapada, uglavnom od polja Jezerca, sjevernog dijela polja Rastoka i središnjeg toka rijeke Trebižat. Temeljem hidroloških, hidrogeoloških, hidrogeokemijskih i geoloških istraživanja ustanovljeno je da se dio rijeke gubi u podzemlje u području između Ljubiškog polja i slapa Kravice i kasnije istječe u izvoru rijeke Norinske. Analizirani prostor čini dio dinarskog krša i ima sva obilježja dubokih krških terena. Zbog prisutnosti sulfata, kemijski sastav vode od izvora duž porječja rijeke Trebižat, jednak je kemijskom sastavu vode izvora rijeke Norinske. U dubljim dijelovima krških vodonosnika prisutne su naslage gipsa i anhidrita zbog kojih se propisuje podrijetlo sulfata [21].

Kemijski sastav vode izvora rijeke Norinske često je analiziran u zadnjih dvadeset godina. Ukupna količina otopljenih soli varira između 530 do 750 mg/l. Izvorska voda može se geokemijski klasificirati kao $\text{Ca-HCO}_3\text{SO}_4$ voda s ukupnom tvrdoćom od 20° dH, a karbonatna tvrdoća je 10° dH (*slika 11*). Koncentracija sulfata za vrijeme sušnih razdoblja poveća se do 280 mg/l, a koncentracija klorida do 35 mg/l [21].

U istraživačkom prostoru opisana su dva litološki različita vodonosnika. Prva geokemijska okolina je karakterizirana s tipičnim Ca-HCO_3 tipom izvorske vode, koja istječe na izvoru Peć – Mling, pokazujući da je vodonosnik unutar vapnenačke stijene. Druga grupa izvora sadržava povišenu koncentraciju sulfata koja se smanjuje u smjeru od Kordići, Klokun – Klobuk, Butina, Nezdravica, Vrioštica, kroz izvor rijeke Neretve, Studenci – Kajtavovina, Modro Oko do Klokuna. Koncentracija sulfata smanjuje se kao posljedica miješanja vode $\text{Ca-SO}_4\text{HCO}_3$ i Ca-HCO_3 s vodom Ca-HCO_3 sastava [21].



Slika 11. Piperov dijagram osnovnog ionskog svojstva izvorske vode [21]

Zbog prisutnosti gipsa i anhidrita u stijenama porječja pripisuje se pojavljivanje $\text{CaSO}_4\text{HCO}_3$ i CaCO_3SO_4 u vodama krških vodonosnika [21].

Izmjerene koncentracije sulfata u izvorskim vodama ukazuje na duboku karstifikaciju što bi moglo omogućiti mogući kontakt s naslagama gipsa i anhidrita i na duboku podzemnu cirkulaciju. Otapanje gipsa i anhidrita u krškim vodonosnicima (vapnenac i dolomit) prvenstveno uzrokuje veliku prezasićenost kalcitom zbog naglog porasta koncentracije kalcija u vodi nastalog otapanjem gipsa. Također, ovo znači da je porast koncentracije magnezija i kalcija funkcija povećanja koncentracije sulfata. Takvi uvjeti u izvoru rijeke Norinske dokazuju na postojanje anhidrita i gipsa u stijenama vodonosnika. Povećanje koncentracije sulfata u izvorskim vodama prikazuje vrlo visoki pozitivni koeficijent korelacije sa koncentracijama magnezija i kalcija (slika 9., 10.) te korelacija dolomita i kalcita koji su također u odnosu korelacije. Kao dokaz za postojanje anhidrita i gipsa u dubokim potpovršinskim područjima izvora sliva rijeke Norinske upravo služe navedeni odnosi između koncentracija [21].

4. PRIMJERI U SVIJETU I U HRVATSKOJ

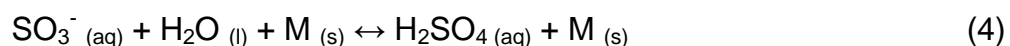
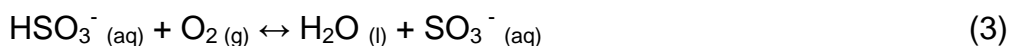
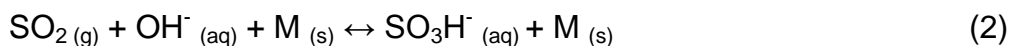
4.1. KISELE KIŠE

Jedan od najvažnijih ekoloških pitanja današnjice je utjecaj kiselih kiša na sve sastavnice okoliša, a nastaju kao rezultat zagađenja atmosfere oksidima sumpora, dušika i ugljika iz prirodnih, a ponajviše antropogenih izvora. Prirodni izvori su vulkanske emanacije oksida sumpora tijekom erupcija ili kontinuirano kroz solfatare.

Uzroci nastajanja kiselih kiša najčešće su sumporovi i dušikovi oksidi koji dolaze do tla suhim ili mokrim taloženjem na način da se oslobađaju u atmosferi te uz određene kemijske reakcije prelaze u sulfate i nitrare [22]. U kemiji kiselih kiša sumporna komponenta je dominantna, ali kisele kiše se razlikuju po svojoj kiselosti (pH) i kemijskom sastavu [6]. Kisele kiše sadržavaju veću količinu H^+ iona, odnosno njihov je pH ispod 5. U zraku se uvijek nalazi ugljikovog dioksida koji se otapa u vodi stoga je kiša prirodno malo kisela. Reakcija (1) prikazuje nastajanje ugljične kiseline. SO_2 i NO_x su glavni zagađivači odgovorni za nastanak kiselih kiša. Njihovim otapanjem u vodi povećava se koncentracija H^+ iona [7].



Reakcije (2), (3) i (4) prikazuju proces nastajanja sumporne kiseline.



Reakcije (5) i (6) prikazuju disocijaciju sumporne kiseline u vodi odnosno razlog zašto je takva otopina kisela [7].

Pretpostavlja se da je koncentracija sulfata u oborinama iznad izvora zagađenja mala zbog toga što je reakcija (2) spora. Međutim, iz istraživanja je primijećeno da je koncentracija sulfata iznad izvora onečišćenja najveća, što zahtjeva brzu oksidaciju SO_2 u H_2SO_4 [7].

Kisele kiše djeluju na jezera, rijeke, cijeli biljni pokrov i životinjski svijet, uključujući i sva dobra stvorena ljudskom rukom. Kiselost mijenja kemijski i biokemijski sastav tkiva, utječe na razinu hormona u krvi, smanjuje osmoregulaciju, utječe na reprodukciju riba te djeluje na smoltifikaciju riba [22]. Smoltifikacija označava promjene u načinu ponašanja i promjene u tijelu pastrve (morfološke, fiziološke i anatomske) [23].

Općenito, tlo je manje osjetljivo na povećanje kiselosti od površinskih voda. U mnogim područjima povećanje kiselosti tla uzrokuje oštećenja tla u obliku promjena kemije tla, mikrobiologije tla i faune. Postoje dvije glavne posljedice povećanja kiselosti tla. Prva je smanjenje bakterija koje sudjeluju u razgradnji biološke tvari, a druga je smanjenje zone tla iz koje sustav korijena može crpiti hranjive tvari. Obje posljedice vode do promjena u produktivnosti i strukturi tla. Do povećanja koncentracije štetnih metala u tlu dovodi upravo povećanje kiselosti tla. Najčešće dolazi do povećanja koncentracije žive, aluminija, cinka, kadmija, olova, željeza i magnezija. Ti metali su prirodno prisutni u tlu, ali povećanje kiselosti utječe na njihovo širenje i otpuštanje u tlu najčešće putem podzemnih voda. Iz tla se metali otpuštaju u jezera i rijeke i putem korjenova sustava ulaze s hranjivim tvarima u biljne organizme. Metali tako ulaze u izvore pitke vode i površinske vode te na taj način mogu doći u ljudski organizam i uzrokovati trovanje ljudi [6].

Također, utjecaj povećanja kiselosti i povećanja SO_2 vidljivo je i na drveću i visokim biljkama. Putem lista ili putem korijena u biljke mogu biti unesene štetne tvari. Vidljive promjene različite su ovisno o njihovoj sposobnosti neutralizacije štetnih tvari i o koncentraciji štetnih tvari koje su unesene u biljke. Smatra se da je do sada oštećeno 60 % šuma u svijetu. U Hrvatskoj je slabo oštećeno 18 % stabala, a jako i srednje oštećeno 8 % stabala [6].

H_2SO_4 reagira s glavnim spojevima karbonatnih stijena CaCO_3 i MgCO_3 , odnosno vapnenca i dolomita u MgSO_4 i CaSO_4 , čiji kristali imaju veći volumen od spomenutih kristala, zbog čega se vapnenac raspada i mrvi. Osim toga MgSO_4 i CaSO_4 lako se otapaju u vodi, odnosno u kišnici. Tako kisele padaline oštećuju građevinske materijale i na taj način se mnogobrojni kulturni spomenici nepovratno uništavaju [24].

4.2. Krški vodonosnici – primjer zapadne Hercegovine (BiH)

Istraživačko područje uključuje porječje Mostarskog Blata i rijeke Tihaljine. Također uključuje planine Čabulja i Čvrsnica te desnu obalu rijeke Neretve od Jablanice do Gabele (*slika 12.*). Zapadna Hercegovina pripada zonama visokog krša sa značajnim geološkim, geomorfološkim i hidrogeološkim pojavama. Veći dio istraženog područja prekrivaju sedimentne stijene. Na području Sobača tektonski su se podigli trijasni sedimenti koji sadržavaju gips i anhidrit. U srednjem i nižem trijasu pojavile su se nediferencirane stijene dolomita i dolomitičnih vapnenca u području planine Čvrsnice sve do sjeverne padine Čabulja. U centralnom dijelu rijeke Drežanka pronađeni su jurski vapnenci i dolomiti. Najveći dio područja sastavljen je od dolomita i masivnog vapnenca. Na prisutnom području, vapnenac je najdominantnija stijena. Vapnenac, dolomintni vapnenac i neki dolomiti svrstavaju se u stijene visoke propusnosti [25].

Karbonatne stijene (pretežito vapnenci) utječu na povećanu brzinu podzemnog otjecanja te na kemijski sastav krških izvora. Voda sadrži 200 – 700 mg/l otopljenih soli čiji je prosjek oko 400 mg/l. pH vode je između 6.5 – 8.00, a tvrdoća vode je 16 dH°. Povećana koncentracija Mg^{2+} (15 – 50 mg/l) i SO_4^{2-} (9 – 24 mg/l) prisutna je u vodi iz dolomitnih vodonosnika. Uglavnom dominira hidrokarbonatni – sulfatni tip vode [25].



Slika 12. Lokacija istraženog područja [25]

Na izvoru je prisutna niža koncentracija otopljenih soli (200 – 300 mg/l) zbog brzog otjecanje vode. Srednja koncentracija otopljenih soli (300 – 450 mg/l) zabilježena je na sjeveroistočnoj obali Mostarskog blata, nižem dijelu rijeke Trebižat i na rijeci Neretvi zapadno od Mostara dok su povećane koncentracije prisutne na višim dijelovima rijeke Tihaljine. Na izvorima gdje su srednje vrijednosti otopljenih soli, ukupna koncentracija sulfata povećava se na 100 mg/l i naglo se mijenja na izvorima s povećanim vrijednostima otopljenih soli na 200 – 600 mg/l. Dublja cirkulacija podzemne vode i duže vrijeme uskladištenje vode unutar vodonosnika uzrokuju da podzemna voda sadrži oko 80 – 100 mg/l sulfata na sjeverozapadnoj obali Mostarskog blata, izvori Žvatić, Crnašnica i Lištica. Izvorska voda u gornjim dijelovima sliva rijeke Tihljane sadrži visoke

koncentracije SO_4^{2-} iona. Ova izvorska voda je u kontaktu s evaporitnim sedimentima kao što su gips i anhidrit. Izvor Kordići, Jakšenica, Nezdravica i Klokun sadrže oko 800 – 1470 mg/l otopljenih soli, a koncentracija SO_4^{2-} ion iznosi oko 200 – 600 mg/l. Ovo su $\text{HCO}_3^-\text{SO}_4$ ili $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$ vode kalcij – magnezijeva tipa [25].

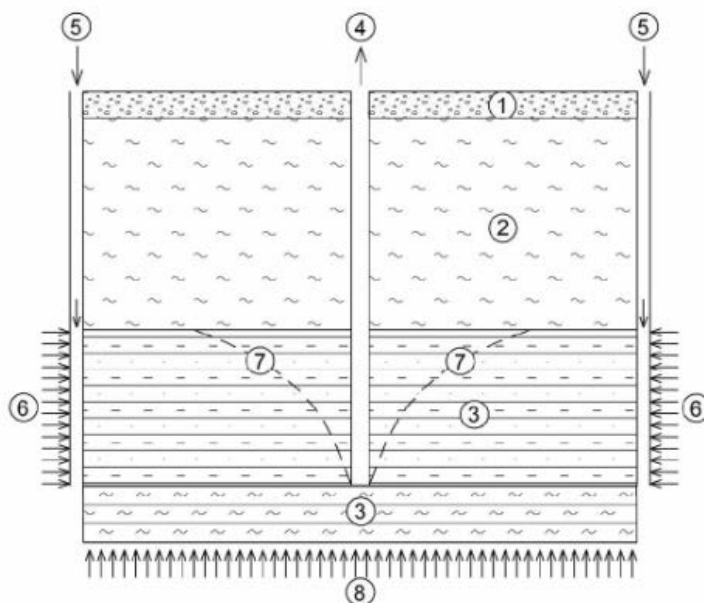
U području Dive, Grabovice, rijeke Drežanka i izvora Lištice značajnu hidrogeološku funkciju imaju dolomiti koji upravljaju podzemnim otjecanjem. Prilikom sastavljanja jezgre antiklinala, dolomiti djeluju kao hidrogeološke barijere za podzemno otjecanje. Njihova nepropusnost raste s dubinom. Karstifikacija stijena i permeabilnost visoko opada s dubinom od 200 – 300 m, što je zaključeno na temelju istraživačkih podataka, analiza izvora i mjerenja pukotina stijena na području Tribistovog polja. U nekim dijelovima dubokog krša prisutne su kaverne i pukotine kroz koje otječe podzemna voda, stoga prethodna tvrdnja ne može biti potpuno sigurna. Ova pojava je otkrivena pomoću bušotina na području Mostarskog blata, Imotskog polja i kod Salakovca i Studenca u Neretvanskoj dolini. Ove „skrivenne“ zalihe vode biti će korištene zbog činjenice da se one pojavljuju u blizini budućih potrošača [25].

4.3. Rudničke vode

Rudničke vode predstavljaju ležišta mineralnih sirovina s integralnom karakteristikom svih prirodnih i antropogenih procesa koji se događaju tijekom rudarskih radova i u zoni ležišta. Uglavnom predstavljaju problem pri eksploataciji u većini ležišta mineralnih sirovina dok najveći problem predstavljaju vode sulfidnih ležišta zbog svojeg specifičnog kemijskog sastava jer agresivno djeluju na metalnu opremu i beton, a vrlo često predstavljaju i izvor zagađenja podzemnih i površinskih voda. Rudničke vode mogu se iskoristiti i za industrijsko dobivanje metala i otopljenih soli te se mogu koristiti za dobivanje geotermalne energije čiji primjer ću kasnije opisati. Međutim,

najčešća primjena rudničkih voda je u željezarama i velikim rudarskim centrima za preradu rude u flotacijskim postrojenjima, odnosno u onim procesima koji su neposredno vezani za dani rudarski kompleks [26].

Na primjeru rudnika ugljena u Poljskoj (rudnik Rybnik), opisano je korištenje geotermalne vode na temelju iskorištenja rudničkih voda (slika 13.). Ležišta ugljena nalaze se dosta duboko, gdje je stvorena depresija od čak 1000 m dubine zbog odvodnjavanja u pojedinim rudnicima. Rudničke vode koje se crpe iz rudničkih radova karakterizirane se lošom kvalitetom te ispuštajući ih u riječne korite zagađuju okoliš. Prije stupanja u rudarske radove podzemne vode imaju malu mineralizaciju ($<0,3$ g/l), što ih svrstava u prvu kategoriju po kvaliteti. U rudarskim radovima temperatura vode se kreće između 50 i 60 °C. Nakon iskorištenja topline i snižavanjem temperature sa 60 °C na 20 °C, rudničke vode iz bunara s oznakom 4, ponovno se utiskuju u bunare s oznakom 5 (slika 13.), obzirom da su iz pravca bunara s oznakom 5 konstantni glavni doticaji voda prema rudarskim radovima, odnosno rasjednim zonama. Na ovaj način dobivena je geotermalna energija uz istovremeno smanjenje štetnog utjecaja na životnu sredinu [26].



Slika 13. Shematski prikaz recirkulacije termalnih voda u području rudnika ugljena [26]

1. kvartarni sedimenti; 2. tercijarni i trijaski sedimenti; 3. karbonatni sedimenti; 4. eksploatacijski bunar; 5. injekcijski bunari; 6. dotok vode; 7. depresijski lijevak; 8. toplinski fluks

Otpadne vode iz rudnika koje u sebi sadrže povećane koncentracije sulfata, mogu predstavljati potencijalni ekološki rizik njihovim ispuštanjem u okoliš. Sulfati u rudničkim vodama nastaju oksidacijom minerala koji sadrže sumpor (sulfidni minerali kao što je pirit i sl.). Ispuštanje rudničkih voda s visokim koncentracijama sulfata mogu prouzrokovati zagađenja u vodenim ekosistemima različitog stupnja, a u ekstremnim slučajevima i sumpornom kiselinom (H_2SO_4). Nakon provedenih istraživanja i prikupljanja podataka o štetnosti sulfata, došlo se do raznih zaključaka, odnosno ispuštanje voda povećanih koncentracija sulfata mogu dovesti postupno do eutrofikacije i toksičnog djelovanja na korijenje vodenih biljaka, što će dovesti do velikih promjena u vegetacijskom sastavu. Zbog toga, neophodno je odabrati odgovarajući tretman u svrhu smanjenja negativnog utjecaja otpadnih voda iz rudnika. Kriterij na osnovu kojeg će jedna od opcija tretmana otpadnih voda s povećanim sadržajem sulfata biti odabrana, ovisi o sposobnosti procesa da učinkovito ukloni sulfate u određenom vremenu, tako da ispust tretiranih voda ispunji propisane zahtjeve, uz poštivanje kriterija ekonomske opravdanosti [27].

U ovom radu navesti ću neke od dostupnih tehnologija koje su dokumentirane i u mnogim slučajevima testirane na pilot postrojenjima u Americi, Kanadi, Južnoj Africi i Australiji. Procese uklanjanja sulfata možemo podijeliti u četiri kategorije na osnovu dostupnosti podataka o uklanjanju sulfata te dostupnosti određenih tehnologija, a to su:

1. kemijski tretmani taloženja minerala
2. membranski procesi
3. proces ionske izmjene
4. biološko uklanjanje sulfata [27].

Svrha zaštite okoliša od zagađivača koji se razvijaju tijekom odvodnjavanja ležišta mineralnih sirovina i eksploatacije, sastoji se u tome da umanje i spriječe degradacijske i oksidacijske procese u samom ležištu, koji su potpomognuti najvećim dijelom prisutnom vodom. Moguće je usporiti degradacijske procese prikladnim odvodnjavanjem i smanjenjem priljeva voda u neko ležište i na taj način umanjiti efekti zagađivanja okoliša [26].

Navedene su mjere koje se predlažu za zaštitu okoliša od štetnog djelovanja rudničkih voda:

- sprječavanje priljeva voda u zonu ležišta i rudarskih radova pred odvodnjavanjem i drugim mjerama čime bi se izbjeglo pogoršanje njihove kvalitete, a iste bi se mogle koristiti u odgovarajuće svrhe
- odvajanje netopivih materijala, odnosno mehaničko pročišćavanje voda
- kemijska i biokemijska obrada
- tehnološka obrada iscrpljenih rudničkih voda u cilju izdvajanja pojedinih korisnih komponenata koja obuhvaća kemijsko, mehaničko, biološko ili kombinirano pročišćavanje
- utvrđivanje odgovarajućih mjera zaštite pri odlaganju rudne jalovine [26]

Kako bi se sigurno mogle ispustiti u površinske vodotoke, rudničke vode moraju nekim od spomenutih postupaka biti dovedene do razine kvalitete koji neće negativno utjecati na okoliš [26].

U *tablici 1.* prikazan je postotni učinak pojedinih metoda pročišćavanja rudničkih voda nakon čega bi se one mogle slobodno ispuštati u površinske tokove, odnosno u proces kruženja vode u prirodi, ne zagađujući okoliš [26].

Tablica 1. Postotni učinak pročišćavanja rudničkih voda [26]

Komponente	Mehaničko čišćenje [%]	Kemijska obrada [%]	Elektrodijaliza [%]	Ionska izmjena [%]	Reverzna osmoza [%]
Suhi ostatak	5	30	85	80	85
Suspendirane tvari	60	50	95	80	95
Srebro (Ag)	5	95	30	85	85
Živa (Hg)	5	40	30	80	85
Bakar (Cu)	3*	80	30	80	85
Olovo (Pb)	3	95	30	80	85
Kadmij (Cd)	3	85	30	80	85
Jod (I)	3	20	60	95	85
Brom (Br)	3	45	60	95	85

5. ZAKLJUČAK

Različiti izvori prirodnog sulfata iznimno su bitni za život na Zemlji. Osim pozitivnog djelovanja na život i različite sastavnice okoliša najozbiljniji negativni utjecaj dolazi od nastanka sumporne kiseline kao produkta razgradnje organske materije, vulkanskih emanacija i otapanja sulfidnih minerala. Otapanjem gipsa i anhidrita u karbonatnim vodonosnicima može se ozbiljno narušiti kakvoća podzemnih voda kakav primjer je ustanovljen u dijelovima Dalmacije i zapadne Hercegovine.

Kisele kiše djeluju na jezera, rijeke, cijeli biljni pokrov i životinjski svijet, uključujući i sva dobra stvorena ljudskom rukom. Kiselost mijenja kemijski i biokemijski sastav tkiva, utječe na razinu hormona u krvi, smanjuje osmoregulaciju, utječe na reprodukciju riba te djeluje na smoltifikaciju riba [22]. Smoltifikacija označava promjene u načinu ponašanja i promjene u tijelu riba (morfološke, fiziološke i anatomske) [23].

Općenito, tlo je manje osjetljivo na povećanje kiselosti od površinskih voda. U mnogim područjima povećanje kiselosti tla uzrokuje oštećenja tla u obliku promjena kemije tla, mikrobiologije tla i faune. Postoje dvije glavne posljedice povećanja kiselosti tla. Prva je smanjenje bakterija koje sudjeluju u razgradnji biološke tvari, a druga je smanjenje zone tla iz koje sustav korijena može crpiti hranjive tvari. Obje posljedice vode do promjena u produktivnosti i strukturi tla. Do povećanja koncentracije štetnih metala u tlu dovodi upravo povećanje kiselosti tla. Najčešće dolazi do povećanja koncentracije žive, aluminija, cinka, kadmija, olova, željeza i magnezija. Ti metali su prirodno prisutni u tlu, ali povećanje kiselosti utječe na njihovo širenje i otpuštanje u tlu najčešće putem podzemnih voda. Iz tla se metali otpuštaju u jezera i rijeke i putem korjenova sustava ulaze s hranjivim tvarima u biljne organizme. Metali tako ulaze u izvore pitke vode i površinske vode te na taj način mogu doći u ljudski organizam i uzrokovati trovanje ljudi [6].

Također, utjecaj povećanja kiselosti i povećanja SO_2 vidljivo je i na drveću i visokim biljkama. Putem lista ili putem korijena u biljke mogu biti unesene štetne tvari. Vidljive promjene različite su ovisno o njihovoj sposobnosti neutralizacije štetnih tvari i o koncentraciji štetnih tvari koje su unesene u biljke. Smatra se da je do sada oštećeno 60 % šuma u svijetu. U Hrvatskoj je slabo oštećeno 18 % stabala, a jako i srednje oštećeno 8 % stabala [6].

H_2SO_4 reagira s glavnim spojevima karbonatnih stijena CaCO_3 i MgCO_3 , odnosno vapnenca i dolomita u MgSO_4 i CaSO_4 , čiji kristali imaju veći volumen od spomenutih kristala, zbog čega se vapnenac raspada i mrvi. Osim toga MgSO_4 i CaSO_4 lako se otapaju u vodi, odnosno u kišnici. Tako kisele padaline oštećuju građevinske materijale i na taj način se mnogobrojni kulturni spomenici nepovratno uništavaju [24].

Na veliku sreću kisele kiše ne mogu naštetiti podzemnim vodama u hrvatskom kršu jer otapaju karbonatne stijene, uglavnom vapnenca, koji imaju karakter pufera kao slabe baze i neutraliziraju kiselost padalina.

6. POPIS LITERATURE

- [1] Vrkljan; Babić; Takšić, (1998.). Mineralogija. Zagreb; Školska knjiga. (pp. 265 – 272)
- [2] Moreno P. (2009.). ENVIRONMENTAL IMPACT AND TOXICOLOGY OF SULPHATE. Facultad de Ingeniería, Universidad Diego Portales, Ejercito 441, Santiago, Chile
- [3] Sulfate and water quality. [Online]. Dostupno na:
<http://www.state.ky.us/nrepc/water/ramp/rms04.htm>. [Datum posljednjeg pristupa: 31.5.2019.]
- [4] World Health Organization (2004.). Sulfate in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality [Online]. Dostupno na:
https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf [Datum posljednjeg pristupa: 5.6.2019.]
- [5] Baburić M. (2011). ULOGA MORSKIH MIKROORGANIZAMA U KRUŽENJU SUMPORA U MORU. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno – matematički fakultet
- [6] Rogić S. (2017.) KISELE KIŠE. Završni rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet
- [7] Korica M. (2015). Priprava i karakterizacija poroznih makrocikličkih Schiffovih baza. Diplomski rad. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
- [8] D. Vrklja, M. Klanfar. (2010.). Tehnologija nemetalnih mineralnih sirovina Zagreb: Rudarsko – geološko - naftni fakultet
- [9] Topić Z. (2009). Topljive stijene: Vapnenci, dolomiti i evaporiti. Seminarski rad, Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko – geološko – naftni fakultet
- [10] Geoscience News and Informations, Geology.com [Online]. Dostupno na:
<https://geology.com/rocks/limestone.shtml> [4.5.2019.]

- [11] Augustyn A. (2018). Limestone. ENCICLOPAEDIA BRITANNICA [Online]. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/limestone> [27.5. 2019.]
- [12] Slovenec D. (2002.). Sistematska mineralogija. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko – geološko – naftni fakultet
- [13] Tišljar J. (1994.) SEDIMENTNE STIJENE. Zagreb: Školska knjiga, (pp. 247-248)
- [14] Z. S. Altschuler, M. M. Schnepfe, C. C. Silber, F. O. Simon. (1983). Sulfur Diagenesis in Everglades, Peat and Origin of Pyrite in Coal. SCIENCE. 221 (4607). (pp. 221-227)
- [15] Reirner G. (1969). Direct spectrophotometric determination of sulfate in natural waters by formation of the ferric sulfate complex, ACS Publications. 41(8), pp. 1034-1038
- [16] SmilingChemistsInc. UV SPEKTROFOTOMETRIJA [Online]. Dostupno na: <http://www.rudarska.hr/wp-content/uploads/2018/02/Vjezba-4.-UV-spektrofotometrija.pdf> [6.5.2019.]
- [17] Wikipedia [2014]. Spektrofotometrija [Online]. Dostupno na: <https://sh.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometrija> [6.5.2019.]
- [18] Ugur A. ANALYTICAL CHEMISTRY; THE GRAVIMETRIC DETERMINATION OF SULFATE IN A SOLUBLE SAMPLE, pp 1-6
- [19] Sakač N., Matešić-Puaš R. (2015). PRAKTIKUM ANALITIČKE KEMIJE 2: KVANTITATIVNA ANALIZA, Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
- [20] PRIMJERI GRAVIMETRIJSKOG ODREĐIVANJA [Online]. Dostupno na: http://helix.chem.bg.ac.rs/~rbaosic/AH2_HZS_NH/02-Primeri_gravimetrijskog_odredjivanja.pdf [11.5.2019.]
- [21] Slišković I., Kapelj S., Kapelj J. (Zagreb,1998). Hydrogeological Conditions and the Necessity for Sanitary Protection of the Norinska River – Prud Spring, Metković, Croatia. Geologia Croatica. 51(1), pp. 91-103

[22] Čož-Rakovac R., Hacmanjek M., Teskeredžić Z., Tomec M., Šojat V., Borovečki D. (1995). KISELE KIŠE – PROBLEM DANAŠNJICE. Ribarstvo. 53(1), pp. 25-42

[23] Olkon d.o.o. Institut za primjenjenu ekologiju. (2014). Strateška studija utjecaja na okoliš. [Online]. Dostupno na:

<https://ribarstvo.mps.hr/UserDocsImages/Javna%20rasprava%20o%20strate%C5%A1koj%20studiji%20utjecaja%20na%20okoli%C5%A1/Strateska%20studija%20utjecaja%20na%20okolis%20Nacionalnog%20strateskog%20plana%20razvoja%20akvakulture%20za%20razdoblje%202014%20-%202020.pdf>

[25.6.2019.]

[24] Uploaded by Aki. Kisele kiše [Online]. Dostupno na:

<https://www.scribd.com/document/328586662/KISELE-KI%C5%A0E>

[17.5.2019.]

[25] Slišković I. (Zagreb, 1994). On the Hydrogeological Conditions of Western Herzegovina (Bosnia and Herzegovina) and Possibilities for the New Groundwater Extractions. Geologia Croatica. 47(2), pp. 221-231

[26] Prof. Dr. Veselin Dragišić (2017). RUDNIČKE VODE I ŽIVOTNA SREDINA. Indonesia Dokumen [Online] Dostupno na:

<https://dokumen.tips/documents/rudnicke-vode-i-zivotna-sredina.html>

[16.5.2019.]

[27] Kasunović A., Čakrama S. Tehnologije uklanjanja sulfata iz otpadnih voda rudnika [Online]. Dostupno na:

<http://www.voda.ba/uimages/Amira%20Kasumovic,%20Semid%20Cakrama%20ZR.pdf> [6.6.2019.]

7. POPIS SLIKA

Slika 1. Kruženje sumpora u prirodi [5].....	4
Slika 2. Gips (Izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/Gips#/media/Datoteka:Gypsum_kapnik.jpg)	5
Slika 3. Anhidrit (izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/Anhidrit#/media/Datoteka:Anhydrite_HMNH1.jpg) .	8
Slika 4. Vapnenac (Izvor: https://gradinakamen.files.wordpress.com/2014/10/img_6606.jpg).....	9
Slika 5. Dolomit (Izvor: https://hr.wikipedia.org/wiki/Dolomit#/media/Datoteka:Dolomite-Magn%C3%A9site-Navarre.jpg)	11
Slika 6. Prikaz lokacije Evergladesovog bazena [14]	14
Slika 7. Faktori korekcije za određivanje sulfata u kloridnoj otopini [15].....	18
Slika 8. Kalibracijske krivulje [15]	19
Slika 9. Regresija koncentracije Ca^{2+} s koncentracijom SO_4^{2-} [21].....	21
Slika 10. Regresija koncentracije Mg^{2+} s koncentracijom SO_4^{2-} [21].....	21
Slika 11. Piperov dijagram osnovnog ionskog svojstva izvorske vode [21]	23
Slika 12. Lokacija istraženog područja [25]	27
Slika 13. Shematski prikaz recirkulacije termalnih voda u području rudnika ugljena [26].....	29

8. POPIS TABLICA

Tablica 1. Postotni učinak pročišćavanja rudničkih voda [26]	32
--	----